IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Hong et al.

Appl. No. To Be Assigned

Filed: January 30, 2004

For: **Oxidation Protective Coating**

Method for Carbon/Carbon

Composites

Confirmation No.

Art Unit: To Be Assigned

Examiner: To Be Assigned

Atty. Docket: 2236.0070000/JUK/SMW

Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) In Utility Application

Commissioner for Patents PO Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) is hereby claimed to the following priority document, filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
Korea	10-2003-0006383	January 30, 2003

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

STERNE, KESSLER, GOLDSTEIN & FOX P.L.L.C.

Judith U. Kim

Attorney for Applicants

Judith U. Aim

Registration No. 40,679

Date: January 30, 2004

1100 New York Avenue, N.W. Washington, D.C. 20005-3934 (202) 371-2600

SKGF_DC1:225063.1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 :

10-2003-0006383

Application Number

축 위 녀 웜 잌

2003년 01월 30일

Date of Application

JAN 30, 2003

출 원

인

한국과학기술원

Applicant(s)

Korea Advanced Institute of Science and Technology



2003 년 05 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0005

【제출일자】 2003.01.30

【국제특허분류】 C04B

【발명의 명칭】 탄소 /탄소 복합재료의 내산화 코팅방법

【발명의 영문명칭】 Method for Making Oxidation Protective Coating for

Carbon/Carbon Composite

【출원인】

【명칭】 한국과학기술원

【출원인코드】 3-1998-098866-1

【대리인】

【성명】 황이남

 【대리인코드】
 9-1998-000610-1

【포괄위임등록번호】 2002-072734-5

【발명자】

【성명의 국문표기】 홍순형

【성명의 영문표기】HONG, Soon Hyung【주민등록번호】531008-1024311

· 【우편번호】 305-755

【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 121동 301호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 배양호

【성명의 영문표기】 BAE, Yang Ho

【주민등록번호】 750628-1357122

【우편번호】 305-701

【주소】 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학

과

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 송지영

【성명의 영문표기】 SONG;Ji Young

【주민등록번호】 791012-2476421

【우편번호】 305-701

【주소】 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 재료공학

과 KR

【국적】

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정

에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

황이남 (인)

[수수료]

【기본출원료】17면29,000원【가산출원료】0면0원

 【우선권주장료】
 0
 건
 0
 원

【심사청구료】 6 항 301,000 원

【합계】 330,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 165,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

[요약]

본 발명은 탄소/탄소 복합재료에 내산화 특성을 부여하기 위해 내산화 코팅층을 형성하는 방법을 개시한다. 이를 위해 제 1측면에 의한 본 발명은 (a) 탄소/탄소 복합재료위에 Si를 도포하는 단계; (b) 도포된 Si를 열처리하여 상기 복합재료에 함침시키고, SiC 및 Si층을 차례로 형성시키는 단계를 포함하는 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법을 포함한다. 또한 제 2관점에 의한 본 발명은 상기 단계 b에서 형성된 Si층을 산화시켜 SiO2막을 형성시키는 단계를 더 포함하는 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법을 포함한다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법 {Method for Making Oxidation Protective Coating for Carbon/Carbon Composite}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 코팅된 탄소/탄소 복합재료의 단면을 보여주는 전자현미경 사진(2단 코팅층)

도 2는 본 발명의 실시예 9에 의해 코팅된 탄소/탄소 복합재료를 대상으로 산화실 험을 수행 한 후의 단면구조를 보여주는 전자현미경 사진(3단 코팅층)

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

《3》 본 발명은 탄소/탄소 복합재료에 내산화 특성을 부여하기 위해 내산화 코팅층을 형성하는 방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 Si 만을 이용하여 복합재료 상에 2가지 이상의 내산화 코팅층을 형성시킬 수 있고, Si 도포량에 따라 10μm~2,000μm 까지 다양한 코팅두께의 제어가 가능한 내산화 코팅방법에 관한 것이다.

단소/탄소 복합재료는 높은 열전도도와 낮은 열팽창율을 가지면서 고온에서 높은
강도 및 강성을 가지는 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 일
반 공기분위기에서 400℃이상으로 가열되었을 경우 공기내의 산소와 반응하여 일산화탄
소 및 이산화탄소로 산화가 일어나 탄소/탄소 복합재료가 가지고 있는 특성의 저하가 불
가피하다. 이러한 단점이 탄소/탄소 복합재료의 사용을 불활성분위기만으로 제한시키기
때문에 응용분야도 축소될 수 밖에 없다.

현재까지 알려진 탄소/탄소 복합재료의 산화를 방지하기 위한 코팅기술로는 팩 시멘테이션(pack cementation), CVD, 슬러리(Slurry) 등이 있다. 또한 코팅작업시 생성되는 크랙을 줄이기 위하여 단일코팅보다는 2단이상의 코팅막을 형성하는 기술이 개발되고 있으며, 반응성 및 휘발성을 고려하여 SiC, SiO₂, B₂O₃ 및 ZrO₂등의 세라믹계 재료가 코팅재료로써 많이 사용되고 있다.

이중에서 팩 시멘테이션 기술은 1960년대 중반 이후 고온용 가스터빈으로 사용되는 초내열합금에 보호코팅을 위한 방법으로 사용되었으며, 탄소/탄소 복합재료에서는 팩의 조성을 변화시켜 SiC 코팅층을 제조하는 방법으로 미국특허 4544412, 4425407, 4976889 및 3095316에 개시된 바 있다. 팩 시멘테이션시 팩의 조성으로는 Al₂O₃, Si 및 SiC가 사용되어지는데 이러한 팩(pack)의 조성은 SiO 기체를 증가시켜 탄소/탄소 복합재료에서 다음의 (1)식과 같은 반응을 일으키기 위한 것이다.

$$\sin(g) + 2C(s) \rightarrow SiC(s) + CO(g)$$
 (1)

** 또한 팩 시멘테이션시 팩의 조성에 보론(boron)을 첨가시켜서 코팅시 보론이 코팅막에 첨가되게 하여 산화능력을 향상시키는 기술이 미국특허 2992960, 3374102, 3672936및 4119189 등에 개시되어 있다. 특히 미국특허 3935034에 따르면, 보론의 첨가가 증가할수록 산화특성이 향상되지만 1.5 중량%이상으로 증가되면 팩이 소결되어 반응성을 낮추게 될 뿐만 아니라, 공업적으로도 팩의 소결 때문에 코팅 후 제품 회수시 문제가 된다고 지적하고 있다. 따라서 적정 보론의 함량을 0.2~1.5 중량%로 규정하고 있다.

- CVD방법은 미국특허 US 4976899, 4425407등에, 위의 (1)식에서 SiO 기체를 만드는 방법으로써 H₂, CH₃SiCl₃ 및 C₄H₁₀ 기체를 사용하며, [H₂]/[CH₃SiCl₃]와 [C₄H₁₀]/[CH₃SiCl₃]의 비율에 따른 최적조건에 대한 내용이 개시되어 있다.
- '11' 상기 팩 시멘테이션, CVD 및 슬러리 코팅기술 등의 단일 코팅막 형성 기술 이외에도 막 시멘테이션과 CVD, 팩 시멘테이션과 슬러리 코팅기술 등과 같이 여러 가지 코팅기

술을 조합하여 코팅시 생성되는 크랙을 줄이는 다단 코팅법이 미국특허 4425407, 4976899등에 개시되어 있다.

<12> 그러나 상기 종래의 코팅방법들은 모두 코팅층의 고정시 유기물을 사용하거나, 함 침시 몰드가 요구되는 등 공정이 번거롭고, 뿐만 아니라 2가지 이상의 코팅층을 형성하 기 위해서는 2종 이상의 물질이 요구되고 있다. 또한 열처리 과정에서 요구되는 온도가 대개 1,600℃를 넘게 되어 경제적으로도 바람직하지 못하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

*** 탄소/탄소 복합재료에 요구되는 코팅막은 빠른 기체의 흐름에 대해 과도한 산화를 방지하기 위해 낮은 휘발성을 가져야 하며, 산소가 탄소/탄소 복합재료와 반응하지 못하도록 코팅막이 균일하고 치밀하여야 한다. 또한 탄소/탄소 복합재료의 응용분야가 열처리의 지그(jig)나 미사일의 터빈 등의 고온영역이어서 고온에서의 접촉물질에 대한 반응이 일어나지 않아야 한다. 따라서 위의 특성을 만족시킬 수 있는 코팅재료로써 낮은 휘발성을 가지며, 반응성이 작은 세라믹 재료가 부상하게 되었다. 그러나 일반적인 세라믹재료의 경우 열팽창계수(CTE)가 수십ppm이나 기지재료인 탄소/탄소 복합재료는 -1~** 2ppm정도의 낮은 CTE를 갖기 때문에 열충격 저항성이 현저하게 떨어지게 된다. 따라서고온에서 내산화성을 향상시키기 위해서는, 낮은 휘발성과 CTE를 가지면서, 탄소/탄소복합재료에 균일하고 치밀한 코팅막이 형성되어야 한다.

본 발명의 목적은 탄소/탄소 복합재료 상에 Si 만을 이용하여 2가지 이상의 코팅층을 형성시킬 수 있고, Si 도포량에 따라 10μm~2,000μm 까지 다양한 코팅두께의 제어가 가능한 내산화 코팅방법을 제공함에 있다.

- 본 발명의 다른 목적은 내산화 코팅공정을 1600℃ 이하에서도 수행할 수 있어 경제적이며, Si 함침시에 몰드가 필요없어 전체적인 코팅공정을 간단하게 수행할 수 있는 내산화 코팅방법을 제공함에 있다.
- 본 발명의 또 다른 목적은 낮은 휘발성과 CTE를 가지면서, 균일하고 치밀한 코팅막이 형성되어 내산화 특성이 개선되고, 이로써 일반적인 공기분위기 및 산화분위기에서도
 사용이 가능한 2단 이상의 코팅구조를 가지는 탄소/탄소 복합재료를 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 과제를 해결하기 위한 제 1관점에서의 본 발명은
- <18> (a) 탄소/탄소 복합재료 위에 Si를 도포하는 단계;
- (b) 도포된 Si를 열처리하여 상기 복합재료에 함침시키고, SiC 및 Si층을 차례로 형성시키는 단계를 포함하는 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법을 포함한다.

<20> 제 2관점에 의한 본 발명은 상기 단계 b에서 형성된 Si층을 산화시켜 SiO₂막을 형성시키는 단계를 더 포함하는 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법을 포함한다.

- <21> 본 발명의 내용을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.
- 본 발명의 코팅방법이 적용가능한 탄소/탄소 복합재료는 열처리용 지그(Jig), 고온 구조물 및 고온에서 물건을 고정시키는 볼트 및 너트 등의 파스너 등에 적용가능한 재료를 포함한다.
- Si의 도포에는 공지의 스프레이건을 이용한 스프레이 방법이 이용되어질 수 있다. 도포되어질 분말은 균일한 코팅이 가능하고, 탄소/탄소 복합재료에 함침되기에 적합한 것인 한 특별한 제한을 요하지는 아니한다. 상기 조건을 만족하는 분말로는 바람직하게 는 60메쉬~325메쉬의 Si 분말이 있다.
- 스프레이 시에 Si 분말을 탄소/탄소 복합재료에 이동시키기 위한 이동액(Vehicle liquid)으로는 특별한 한정을 요하는 것은 아니지만 상온에서의 휘발성이 우수한 용액일 수록 좋다. 사용가능한 이동액으로는 알콜류로서 에탄올, 메탄올 등이 있다. 이들 용액은 상온에서 24시간 정도의 건조과정을 통해 충분히 건조되고, 이에 따라 건조 후의 복합재료 상에는 Si 만이 남게 된다.

Si의 함침과정은 Si의 액상화 과정을 포함한다. 액상화 과정은 복합재료 상에 도포된 Si를 열처리하여 수행되며, 이때 액상화에 요구되는 온도는 1,600℃이하, 바람직하게는 1,400~1,600℃가 바람직하다. 이는 기존의 코팅과정에 요구되던 1,600℃ 이상의 고온과정을 필요로 하지 않아 매우 경제적이다.

SiC층 및 Si층의 코팅층 형성과정은 액상화에 의한 함침과정이 종료된 후 열처리에 의해 수행되며, 동 과정은 바람직하게는 상기 액상화 과정에서 사용된 온도, 즉 1,400
~1,600℃의 범위에서 수행되는 것으로 충분하다.

상기 구성에 의해 형성된 복합재료는 탄소/탄소 복합재료의 상부에 SiC층, Si층이 순차적으로 형성된 2중층의 코팅층을 포함하며, 이러한 2중층은 산화특성을 개선시켜 특별한 경우를 제외하고는 사용에 큰 장애가 없다. 탄소/탄소 복합재료가 1700℃이상 고온 열처리로(furnace)의 히터(heater)나 지그(jig)로 사용될 때에는 Si에 의한 반응이 문제될 수 있으므로 Si코팅층 상에 SiO₂ 막을 형성하는 것이 바람직하다.

SiO₂ 막의 형성과정은 Si가 코팅된 탄소/탄소 복합재료를 열처리하는 과정을 포함한다. 열처리 과정은 일반 공기분위기에서 산소의 유입이 쉽게 일어나도록 하여 고온에서 Si와 산소의 반응이 일어나도록 하기 위해 필요하다. 이때 반응에 요구되는 온도는특별한 한정을 요하는 것은 아니다. 하지만 온도가 증가할수록 반응은 증가하지만 냉각

시에 수축에 의한 크랙(crack)이 생기기 때문에 바람직하게는 400~800℃로 제한함이 좋다.

- 상기 공정을 거쳐 얻어지는 탄소/탄소 복합재료의 코팅층은 도 2에 도시한 바와 같이 균일하면서도 치밀하게 형성되고 있음을 확인할 수 있다. 최종 코팅층의 두께는 적용되는 탄소/탄소 복합재료의 요구특성에 따라 도포되는 Si의 함량 조절을 통해 자유로이 선택될 수 있다. 즉, Si 도포량에 따라 10μm ~2,000μm 까지의 다양한 코팅두께의 제어도가능하다.
- <30> 이하 본 발명의 내용을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하기로 한다. 다만 이들실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시되는 것일 뿐 본 발명의 권리범위가 이들실시예에 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 아니된다.
- <31> <실시예 1> 2단 코팅층의 형성
- 탄소/탄소 복합재료(어크로스사 AC150 및 AC200)에 사용할 도포액으로 평균 60메쉬의 직경을 가지는 Si입자 20g을 에탄을 200㎖에 혼합한 용액을 준비하였다. 상기 혼합액을 스프레이건에 장입하고, 복합재료의 표면에 균일하게 도포하였다. 도포가 끝난 후 24시간 동안 상온에서 건조하여 에탄올을 휘발시켰다.

Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,400℃로 가열하여 Si를 액상화하여 기지내로 함 침시키고, 동일한 온도로 계속하여 1시간 가열하여 SiC 및 Si가 순차형성된 코팅층을 얻어냈다 (코팅층 두께: 50 μm)(도 1).

- <34> <실시예 2> 2단 코팅층의 형성
- <35> 평균 325메쉬의 직경을 가지는 Si 분말을 도포한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 조건 하에 2단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 50μm).
- <36> <실시예 3> 2단 코팅층의 형성
- <37> Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 에서와 동일한 조건 하에 2단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 40μm).
- <38> <실시예 4> 2단 코팅층의 형성
- Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 2 에서와 동일한 조건 하에 2단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 40μm).
- <40> <실시예 5> 3단 코팅층의 형성

재료의 표면에 균일하게 도포하였다. 도포가 끝난 후 24시간 동안 상온에서 건조하여 에 탄올을 휘발시켰다.

- Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,400℃로 가열하여 Si를 액상화하여 기지내로 함 침시키고, 동일한 온도로 계속하여 1시간 가열하여 SiC 및 Si가 순차형성된 코팅층을 얻 어냈다.
- <43> 그런 다음 추가적으로 400℃에서 3시간 열처리하여 Si층 위에 SiO₂ 산화막을 형성 시켰다 (코팅층 두께: 200μm).
- <44> <실시예 6> 3단 코팅층의 형성
- <45> 평균 325메쉬의 직경을 가지는 Si 분말을 도포한 것을 제외하고는 상기 실시예 5에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 200㎝).
- <46> <실시예 7> 3단 코팅층의 형성
- Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 5
 에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 150μm).
- <48> <실시예 8> 3단 코팅층의 형성
- Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 6
 에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 150μm).

- <50> <실시예 9> 3단 코팅층의 형성
- <52> <실시예 10> 3단 코팅층의 형성
- <53> 평균 325메쉬의 직경을 가지는 Si 분말을 도포한 것을 제외하고는 상기 실시예 9에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 200μm).
- <54> <실시예 11> 3단 코팅층의 형성
- <55> Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 9 에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 180μm).
- <56> <실시예 12> 3단 코팅층의 형성
- Si가 표면에 도포된 복합재료를 1,600℃로 가열한 것을 제외하고는 상기 실시예 10에서와 동일한 조건 하에 3단 코팅층을 형성시켰다 (코팅층 두께: 180μm).
- <58> <실험예> 산화실험
- <59> 코팅처리되지 않은 탄소/탄소 복합재료(대조구)와 본 발명 실시예 9에 의해 얻은 복합재료(실험구)를 700℃에서 산화실험을 수행한 결과 중량손실이 대조구에서 84%인 반



면에, 본 발명의 실험구에서는 2.2%로써 약 40배 개선되어졌음을 확인할 수 있었다(도 2). 따라서 본 발명에 의해 얻어지는 탄소/탄소 복합재료는 코팅층이 세라믹 코팅으로 되어있기 때문에 접촉되는 물질과의 반응이 심각히 고려되어져야 하는 분야 및 산화분위기에서도 사용이 가능하여 그 응용의 폭이 매우 광범위하다.

【발명의 효과】

- 본 발명의 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법에 의하면 Si 만을 이용하여 복합재료 상에 2가지 이상의 코팅층을 형성시킬 수 있고, Si 도포량에 따라 10μm~2,000μm까지 다양한 코팅두께의 제어가 가능하다. 또한 코팅공정은 1600℃ 이하에서도 가능하므로 경제적이며, Si 함침시에 몰드가 필요없어 전체적인 코팅공정을 간단하게 수행할 수 있다.
- <61> 본 발명에 의해 코팅처리된 탄소/탄소 복합재료는 내산화 특성이 개선되어 일반적 인 공기분위기 및 산화분위기에서도 사용이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 탄소/탄소 복합재료 위에 Si를 도포하는 단계;
- (b) 도포된 Si를 열처리하여 상기 복합재료에 함침시키고, SiC 및 Si층을 차례로 형성시키는 단계를 포함하는 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

단계 b에서 형성된 Si층을 산화시켜 SiO₂막을 형성시키는 단계를 더 포함하는 탄소 /탄소 복합재료의 내산화 코팅방법

【청구항 3】

제 1항에 있어서.

단계 a에서 Si의 이동액은 휘발성 알콜인 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

단계 b의 열처리 온도는 1400~1600℃인 탄소/탄소 복합재료의 내산화 코팅방법

【청구항 5】

제 2항에 있어서,

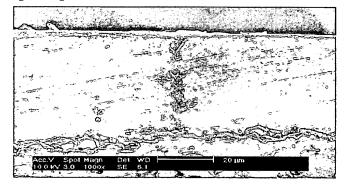
SiO₂막의 형성을 위한 열처리 온도는 400~800℃인 탄소/탄소 복합재료의 내산화코팅방법

【청구항 6】

제 1항 또는 제 2항의 방법으로 형성되는 코팅층이 구비된 탄소/탄소 복합재료

【도면】

【도 1】



[도 2]

